

Teoría cinética de los gases.

Con la finalidad de interpretar las propiedades macroscópicas de los sistemas gaseosos en función del comportamiento microscópico de las partículas que los forman, los fisicoquímicos estudian detalladamente las propiedades macroscópicas y luego, haciendo uso de su imaginación y su ingenio, construyen un modelo formado por partículas que interaccionan entre ellas, aplican las leyes de la Física y de la Estadística para pronosticar las propiedades macroscópicas del sistema y posteriormente prueban este modelo contrastando sus predicciones con las propiedades observadas del sistema. Si los pronósticos del modelo son acertados, el modelo es aceptado como bueno; si los pronósticos son errados, el modelo debe modificarse hasta obtener pronósticos satisfactorios.

La teoría cinética de los gases es un excelente ejemplo de este trabajo y la estudiaremos a continuación.

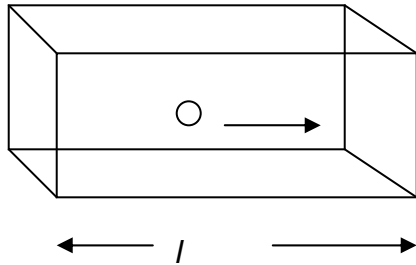
Hasta el siglo XIX la explicación molecular del comportamiento de los gases estaba basada en el concepto propuesto por Newton, quien creía que las moléculas gaseosas estaban fijas en posición y que la presión del gas se debía a las repulsiones intermoleculares. La imagen básica correcta de la estructura de un gas fue presentada por Daniel Bernoulli (1738) pero fue completamente ignorada durante mucho tiempo. Hasta 1857 fue redescubierta y aceptada. Entre 1848 y 1898, Joule, Clausius, Maxwell y Boltzmann desarrollaron la teoría cinética de los gases utilizando las leyes de la mecánica clásica.

Postulados de la Teoría Cinética de los Gases

1. Los gases están formados por partículas de masa m y diámetro d que es despreciable comparado con las distancias recorridas entre colisiones.
2. Se mueven en línea recta aleatoriamente obedeciendo las leyes de la mecánica clásica
3. Las colisiones perfectamente elásticas son el único tipo de interacción que presentan estas partículas.

Cálculo de la presión de un gas.

Consideremos una sola partícula que se mueve en línea recta en una caja como se muestra en la figura. La partícula tiene que recorrer una distancia $2l$ para chocar contra la pared a la derecha.



Al chocar contra la pared, ejerce una fuerza que está dada por la 2ª ley de Newton:

$$F = ma_1 = m \frac{dv_1}{dt} = \frac{d(mv_1)}{dt}$$

donde m es la masa de la partícula, a es su aceleración, t es el tiempo y v su velocidad. Podemos ver que la fuerza es igual a la variación del momento por unidad de tiempo. Para chocar contra la misma pared, la partícula tiene que ir y venir, de tal manera que se presenta un cambio en el momento lineal dado por $-mv_1 - mv_1 = -2mv_1$. Considerando que el movimiento de la partícula es rectilíneo uniforme, el tiempo que tarda en chocar contra la misma pared es $t = \frac{2l}{v_1}$, por lo

tanto la fuerza ejercida se puede escribir como

$$F = \frac{-2mv_1}{2l/v_1} = \frac{-mv_1^2}{l}$$

F es la fuerza que ejerce la partícula sobre la pared, y de acuerdo a la 3ª ley de Newton, la fuerza que siente la pared es de igual magnitud pero de sentido contrario (signo contrario). Considerando que la presión es $P = \frac{F}{A}$, donde A es el área,

tenemos que

$$P = \frac{mv_1^2}{Al} = \frac{mv_1^2}{V}$$

donde V es el volumen y P es la presión ejercida por una sola partícula sobre la pared, pero sabemos que un gas está formado por muchas partículas, por lo que la presión total sobre la misma pared debe ser:

$$P = \frac{m(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots)}{V}$$

Si definimos el promedio de los cuadrados de las velocidades

$$v^2 = \frac{(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots)}{N}$$

donde N es el número total de partículas que se encuentran en la caja, tenemos:

$$P = \frac{Nmv^2}{V}$$

Esta es la ecuación para la presión de un gas "unidimensional". Si ahora consideramos que todas las moléculas se mueven en tres dimensiones, es decir, tienen tres grados de libertad traslacional, y que ninguna dirección es preferida, entonces solamente 1/3 de las partículas estará moviéndose a lo largo de una dirección, por lo tanto la presión ejercida sobre una pared es:

$$P = \frac{Nmv^2}{3V}$$

Si ahora consideramos que c es la velocidad de una molécula que se mueve en tres dimensiones y que sus componentes son u , v y w , $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$, la presión ejercida por un gas tridimensional es:

$$P = \frac{Nmc^2}{3V}$$

Esta ecuación predice que el producto PV es igual a una constante y concuerda con la ecuación de los gases ideales obtenida experimentalmente, es decir, el modelo propuesto es bueno y confirma entonces los postulados de la teoría cinética de los gases. Este es un gran logro de la teoría cinética de los gases, porque a través de postulados muy sencillos y haciendo uso solamente de las leyes de la mecánica clásica, logra explicar cómo están constituidos los gases, cuál es la causa que

origina la presión ejercida por los mismos, y todavía va más allá como a continuación veremos.

Energía interna y Capacidad Calorífica de un gas monoatómico.

La energía cinética de una partícula, según la mecánica clásica, está dada por $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$, pero un gas está formado por un gran número de partículas que se mueven con velocidades diferentes, por lo cual debemos tomar el promedio de esta energía: $E = \frac{1}{2}m_1c_1^2$. Despejando c de esta ecuación y sustituyéndola en la anterior, tenemos que

$$PV = \frac{2}{3}NE$$

y comparando esta ecuación con la de los gases ideales, tenemos que :

$$PV = \frac{2}{3}NE = nRT = \frac{N}{N_A}RT$$

donde N_A es el número de Avogadro. Si definimos $N_A E$ como la energía promedio de una mol de un gas, tenemos finalmente que:

$$\frac{2}{3}EN_A = \frac{2}{3}U = RT$$

de donde se desprende que:

$$U = \frac{3}{2}RT$$

que suele interpretarse diciendo que “la temperatura es una medida de la energía cinética promedio de las partículas”. Analizándola detenidamente, también podemos concluir que debido a que la molécula monoatómica tiene 3 grados de libertad, la energía está igualmente dividida entre los tres componentes independientes del movimiento, y ésta es precisamente la “Ley de la equipartición de la Energía”.

Los gases monoatómicos (He, Ne, Ar) solamente se pueden mover trasladándose de un lugar a otro, es decir, no pueden rotar ni vibrar, solamente tienen tres grados de libertad traslacional, por lo cual, la energía interna molar para ellos está dada por la ecuación anterior y de ella podemos obtener su capacidad calorífica molar a volumen constante recordando que:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R$$

Energía interna y Capacidad Calorífica para un gas poliatómico.

Para los gases poliatómicos existe la posibilidad de que roten y vibren. Si una molécula de gas está formada por N átomos, se necesitan 3 coordenadas para describir la posición de cada átomo, entonces son necesarias $3N$ coordenadas para describir el movimiento de la molécula, esto quiere decir que tienen $3N$ grados de libertad totales.

Si el gas poliatómico es lineal, por ejemplo el O_2 , su rotación siempre se puede describir colocándolo sobre un plano, es decir, tiene dos grados de libertad rotacional y de acuerdo a la Ley de Equipartición de Energía, cada grado de libertad contribuirá con $\frac{1}{2} RT$ a la energía molar total del O_2 . Entonces tenemos que el O_2 tiene $3N = 3(2) = 6$ grados de libertad totales, de los cuales 3 grados de libertad son traslacionales, 2 grados de libertad son rotacionales y el resto ($6-3-2$) serán vibracionales, es decir, en el caso del oxígeno, éste tiene solamente un grado de libertad vibracional, solamente puede vibrar de una manera. En general para una molécula lineal formada por N átomos, la energía molar total está dada por:

$$U = \frac{3}{2} RT + \frac{2}{2} RT + (3N - 5) RT$$

Cada grado de libertad vibracional contribuye con RT (en vez de $\frac{1}{2} RT$ como en el caso de la traslación y la rotación) a la energía total, porque al vibrar no sólo hay una contribución a la energía cinética sino también otra contribución a la

energía potencial, dado que la posición relativa de dos átomos en una molécula cambia.

Para el gas poliatómico lineal, C_v está dado por:

$$C_v = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R + (3N - 5)R$$

Si se trata de un gas poliatómico no lineal, por ejemplo el NH_3 , se tienen $3N = 3(4) = 12$ grados de libertad totales. Tres coordenadas describen la posición del centro de masa, es decir, tiene 3 grados de libertad traslacional y su contribución a la energía total es $\frac{3}{2}RT$; 3 grados de libertad rotacional, siendo su contribución a la energía total $\frac{3}{2}RT$ y por último $(3(4)-6) = 6$ grados de libertad vibracional siendo su contribución a la energía total es $6\left(\frac{3}{2}\right)RT$ por la energía cinética y $6\left(\frac{3}{2}\right)RT$ por la energía potencial. En general para un gas poliatómico no lineal, la energía molar total está dada por:

$$U = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + (3N - 6)RT$$

y su C_v por:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + (3N - 6)R$$

En la tabla siguiente se presentan los valores de C_v experimentales a 298.15K para algunos gases.

Gas	C_v/R
He, Ne, Ar, Kr, Xe	1.5
H_2	2.468
O_2	2.531
CO_2	3.466

El valor de C_v para los gases monoatómicos a 298.15K que predice la Teoría Cinética de los gases concuerda perfectamente con la realidad, sin embargo el modelo no es bueno para predecir los valores correctos de gases poliatómicos a esta temperatura. Se observa experimentalmente que las capacidades caloríficas son siempre más bajas que los valores predichos y además dependen de la temperatura. Estos resultados erróneos se deben a que el modelo está basado en la mecánica clásica, el movimiento de vibración está cuantizado, la energía de un oscilador está restringida a ciertos valores y no todos los modos de vibración están activos en todas las moléculas a una temperatura dada. El modelo de la Teoría Cinética de los gases fue posteriormente modificado por Einstein considerando la cuantización de la energía. La función de Einstein proporciona la contribución a la capacidad calorífica debida a cada modo de vibración:

$$\frac{\overline{C_v(vib)}}{R} = \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1\right)^2}$$

donde $\theta = h\nu / k$ para cada oscilador, siendo h la constante de Plank, ν la frecuencia del oscilador y k la constante de Boltzmann.

Para un gas diatómico como el H_2 o el O_2

$$\frac{\overline{C_v}}{R} = \frac{5}{2} + \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1\right)^2}$$

donde $\theta = 6210 K$ para el hidrógeno y $\theta = 2230 K$ para el oxígeno. Para el $H_2O_{(g)}$, que puede vibrar de tres maneras diferentes, se tiene

$$\frac{\overline{C_v}}{R} = \frac{6}{2} + \left(\frac{\theta_1}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_1}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_1}{T}} - 1\right)^2} + \left(\frac{\theta_2}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_2}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_2}{T}} - 1\right)^2} + \left(\frac{\theta_3}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_3}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_3}{T}} - 1\right)^2}$$

donde $\theta_1 = 5410 K$, $\theta_2 = 5250 K$ y $\theta_3 = 2290 K$.

Ley de Dalton de las presiones parciales.

Si tenemos una mezcla de gases con partículas cuyas masas son m_1 , m_2 , m_3 , ..., la 2ª ley de Newton nos permite afirmar que la fuerza total ejercida por estas partículas sobre las paredes del recipiente que las contiene, será el resultado de la suma de las fuerzas, por lo tanto, la presión total de una mezcla de gases será la suma de las presiones parciales que cada uno de los gases ejerza:

$$P_{total} = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{3V} + \frac{N_2 m_2 c_2^2}{3V} + \frac{N_3 m_3 c_3^2}{3V} + \dots$$

que es la ley de Dalton.

Ley de Difusión de Graham.

El modelo de la Teoría Cinética de los gases no contiene ninguna característica particular para un gas, por lo que se puede afirmar que a la misma temperatura, dos o más gases tendrán la misma energía, $U_1 = U_2$, por lo tanto $\frac{1}{2} m_1 c_1^2 = \frac{1}{2} m_2 c_2^2$. Si definimos a la raíz cuadrática media como $c_{rcm} = \sqrt{c^2}$, tenemos que:

$$\frac{\sqrt{c_1^2}}{\sqrt{c_2^2}} = \frac{c_{rcm1}}{c_{rcm2}} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

conocida como la Ley de Difusión de Graham.

La raíz cuadrática media se puede obtener de la siguiente manera

$$PV = \frac{Nmc^2}{3} = nRT = \frac{N}{N_A} RT$$

$$\frac{N_A mc^2}{3} = RT$$

$$\sqrt{c^2} = c_{rcm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Usando esta ecuación podemos calcular, por ejemplo, la velocidad a la que se mueven las moléculas del N_2 a 298.15K que es de 515.4 m s^{-1} , o sea 1855.3 km h^{-1}

PROBLEMAS.

- 1) Calcule la energía molar traslacional para los gases siguientes a 298.15 K y 1 atm: a) Ne, b) O_2 y c) CH_4 .
- 2) Calcule la energía traslacional para una molécula a 298.15 K y 1 atm para los siguientes gases: a) Ne, b) O_2 y c) CH_4 .
- 3) Calcule C_v por mol para los siguientes gases a 298.15K y 1 atm: a) Ne, b) O_2 y c) CH_4 , d) $CH_3CH_2CH_2CH_3$.
- 4) Calcule la energía cinética traslacional total de las moléculas de aire contenidas en un cuarto vacío que mide 7m x 8m x 4m a 298.15K y 1 atm.
- 5) Calcule la $c_{r_{cm}}$ para los siguientes gases a 298.15 K y 1 atm: a) Ne, b) O_2 , c) CH_4 , d) $CH_3CH_2CH_2CH_3$.
- 6) Halle la fórmula molecular de un gas hidrocarburo que efluye a 0.872 la velocidad del O_2 a través de un agujero en las mismas condiciones de temperatura y presión.
- 7) Para el metano a 400 K a) ¿Cuál el C_p por mol predicho por el Principio de Equipartición de la Energía? b) ¿Podría el metano tener realmente este valor de C_p a 400? c) ¿en qué condiciones podría tener el metano el C_p que predice el Principio de Equipartición de la Energía?

- 8) Cierta gas tiene una densidad de 0.78 g/l a 500K y 1 atm. Determine la c_{rcm} de las moléculas de este gas en dichas condiciones.
- 9) ¿Cuántas veces más rápido se mueven las moléculas de He comparadas con las moléculas de benceno a la misma temperatura?
- 10) Determine la masa molecular de un gas que se mueve con una velocidad igual a 0.25 veces la c_{rcm} del hidrógeno en las mismas condiciones de presión y temperatura. ¿De qué gas podría tratarse?

Bibliografía:

- 1) Atkins, P.; De Paula, U. Physical Chemistry. Eight Edition. W.H. Freeman and Company. New York, 2006. (también disponible en español en varias ediciones).
- 2) Castellan, G. Fisicoquímica. 2ª edición. Fondo Educativo Interamericano. España 1987.
- 3) Levine, I. N. Fisicoquímica. Quinta edición. Vol. 2. McGraw-Hill. España, 2004.